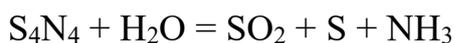
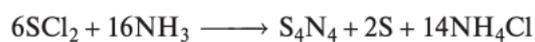
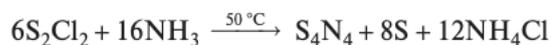


Задача 11-1 (20 баллов)

1. **A** – S₄N₄ (2 балла);

2. Уравнения получения **A**:



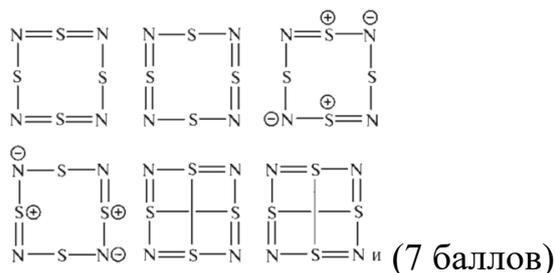
(3 балла)

3. Уравнения реакций:



Реагенты: AgI, AgNO₃, MnCl₂ (3 баллов)

4. Наиболее вероятные структуры:

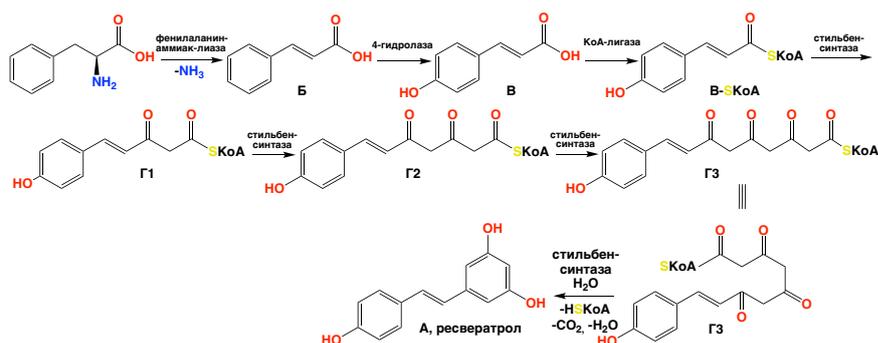


5. **C** – S₄N₄O₂; **D** – S₃N₂Cl₂; **F** – S₃N₂O₅; **J** – S₃N₂O₂. (4 балла)

6. Оксиды азота-серы. (1 балл)

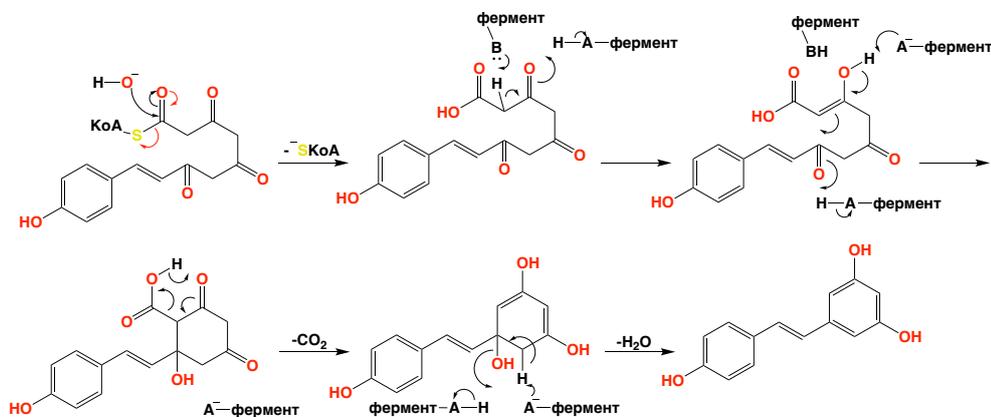
Задача 11-2 (20 баллов)

1. (7 баллов)



2. Г) реакции разрыва химических связей без гидролиза с образованием кратных связей. (1 балл)

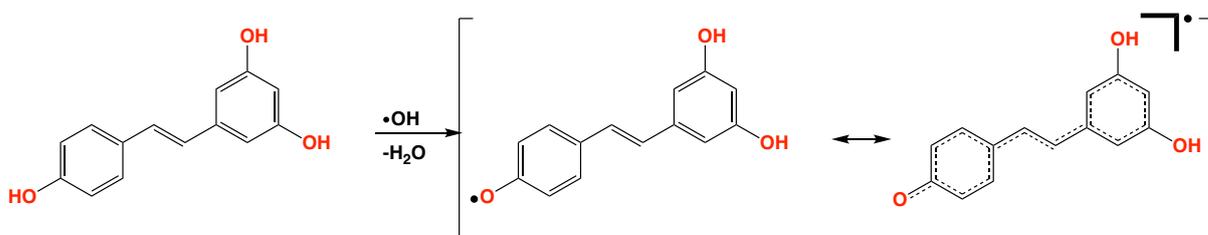
3. (5 баллов)



4. Б) увеличения энтропии продуктов реакции; В) уменьшения свободной энергии Гиббса процесса. (1 балл)

5. $C_0(X) = 1,017 \times 10^{-8}$ моль/л. $K = 1,90 \times 10^5$. (4 балла)

6. Антиоксидантные свойства ресвератрола обусловлены стабилизацией образующихся при его окислении радикалов ввиду значительного сопряжения радикального центра с ароматическими системами молекулы. Такой стабилизированный радикал не будет обладать высокой реакционной способностью и не будет участвовать в процессах, способных вызвать окисление иных биомолекул.

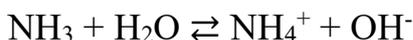


(2 балла)

Задача 11-3 (20 баллов)

1. Б (с точки зрения протолитической теории Бренстеда и Лоури кислота – донор ионов H^+ , следовательно, из перечисленных частиц подходит только NH_4^+) (1 балл)

2. В водном растворе происходит диссоциация лишь некоторой части молекул аммиака, которая регламентируется равновесием:



В результате диссоциации образуются ионы OH^- , которые определяют щелочную среду водного раствора аммиака.

Константа равновесия данного процесса:

$$K_b(\text{NH}_3) = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$$

Изменение концентрации H_2O в процессе незначительно. Исходная концентрация аммиака составляет $0,8$ моль/дм³. Некоторая доля молекул аммиака диссоциирует, пусть продиссоциировало x моль/дм³ аммиака, тогда равновесные концентрации:

$$[\text{NH}_3] = (0,8 - x) \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x \text{ моль/дм}^3$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = x^2 / (0,8 - x)$$

$$x = 3,80 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 14 - (-\lg(3,80 \cdot 10^{-3})) = 11,58 \text{ (3 балла)}$$

3. Значение pH буферного раствора может быть рассчитано с использованием уравнения Гендерсона-Хассельбаха:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+])$$

Это уравнение можно получить, считая, что происходит диссоциация кислоты, в данном случае NH_4^+ :



Константа равновесия этого процесса (константа диссоциации):

$$K_a(\text{NH}_4^+) = [\text{NH}_3][\text{H}^+]/[\text{NH}_4^+]$$

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{NH}_4^+) [\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]$$

Прологарифмируем полученное выражение, меняя знак на противоположный:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_a(\text{NH}_4^+) - \lg[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{NH}_4^+) + \lg[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$$

Константа равновесия

$$K_a(\text{NH}_4^+) = [\text{NH}_3][\text{H}^+]/[\text{NH}_4^+]$$

связана с $K_b(\text{NH}_3)$ через константу диссоциации воды $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$:

$$K_b(\text{NH}_3) = K_w / K_a(\text{NH}_4^+) = [\text{H}^+][\text{OH}^-] / ([\text{NH}_3][\text{H}^+]/[\text{NH}_4^+]) = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$$

Тогда:

$$\text{pH} = \text{p}(K_w / K_b(\text{NH}_3)) + \lg([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+])$$

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+])$$

Следовательно, чтобы аммиачный буфер имел значение pH 9,20:

$$9,20 = 14 - (-\lg K_b) + \lg([\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+])$$

$$[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 0,88 \text{ (4 балла)}$$

4. В смеси аммиака и хлорида аммония от равновесных концентраций можно перейти к исходным концентрациям, тогда, если исходно использовали 147 см³ раствора аммиака с концентрацией 0,80 моль/дм³, pH буферного раствора был 9,20, то, как рассчитано выше:

$$c(\text{NH}_3)/c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,88$$

$$n(\text{NH}_3)/n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,88$$

$$n(\text{NH}_3) = 0,8 \cdot 0,147 = 0,1176 \text{ моль}$$

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1336 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 7,156 \text{ г (3 балла)}$$

5. Рассчитаем химическое количество добавленного нитрата серебра:

$$n(\text{AgNO}_3) = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Концентрация нитрата серебра в растворе:

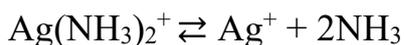
$$c(\text{AgNO}_3) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 0,510 \text{ дм}^3 = 1,961 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

При добавлении AgNO₃ к буферному раствору может происходить несколько процессов. Во-первых, образование осадка AgCl (определяется константой K_{sp}(AgCl)); во-вторых, образование аммиачного комплекса серебра (определяется константой K_{нест}(Ag(NH₃)₂⁺)).

Как рассчитано выше, n(NH₃) = 0,1176 моль, а n(NH₄Cl) = 0,1336 моль, что значительно больше, чем n(AgNO₃). Значит при добавлении нитрата серебра к раствору концентрация аммиака и хлорида аммония за счет образования AgCl и/или Ag(NH₃)₂⁺ будет изменяться незначительно.

Предположим, что осадок AgCl не образуется, следовательно, все ионы серебра находятся в растворе, в свободном виде либо связанными в аммиачный комплекс.

Аммиачный комплекс Ag(NH₃)₂⁺ частично диссоциирует в соответствии с константой нестойкости комплекса (K_{нест}(Ag(NH₃)₂⁺) = 9,31 · 10⁻⁸):



$$K_{\text{нест}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 9,31 \cdot 10^{-8}$$

Концентрация аммиака в растворе:

$$c(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3)/V(\text{раствора}) = 0,1176 \text{ моль} / 0,510 \text{ дм}^3 = 0,2306 \text{ моль/дм}^3$$

Тогда из константы нестойкости комплекса:

$$[\text{Ag}^+]/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 9,31 \cdot 10^{-8} / (0,2306)^2 = 1,751 \cdot 10^{-6}$$

Из полученного значения следует, что практически все серебро в растворе при такой концентрации аммиака находится в форме аммиачного комплекса. Тогда равновесную концентрацию комплексного иона можно отождествить с исходной концентрацией серебра:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 1,961 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

Следовательно, концентрация ионов серебра в свободном виде в растворе составляет:

$$[\text{Ag}^+] = 1,751 \cdot 10^{-6} \cdot 1,961 \cdot 10^{-3} = 3,43 \cdot 10^{-9}$$

Определим, возможно ли при такой концентрации $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ в растворе образование осадка AgCl . Если значение произведения $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ выше, чем $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$, то осадок AgCl образуется.

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 3,43 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1336/0,510 = 8,99 \cdot 10^{-10}$$

$8,99 \cdot 10^{-10} > 1,8 \cdot 10^{-10}$, следовательно, осадок AgCl выпадает.

В соответствии с произведением растворимости AgCl в свободном виде в растворе будет находиться:

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,8 \cdot 10^{-10} / (0,1336/0,510) = 6,87 \cdot 10^{-10}$$

Тогда равновесная концентрация комплексного иона с учетом образования осадка AgCl :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 6,870 \cdot 10^{-10} / 1,751 \cdot 10^{-6} = 3,924 \cdot 10^{-4}$$

Следовательно, в аммиачный комплекс ионов серебра связалось:

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{комплекс}} = 3,924 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,510 \text{ дм}^3 = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Исходное количество ионов серебра было:

$$n(\text{Ag}^+)_{\text{исх}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Количество ионов серебра в свободном виде в растворе составляет:

$n(\text{Ag}^+)_{\text{свободный}} = 3,43 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3 \cdot 0,510 \text{ дм}^3 = 1,75 \cdot 10^{-9} \text{ моль}$, следовательно, этой формой ионов серебра можно пренебречь

Тогда количество ионов серебра, связывающееся в осадок AgCl:

$n(\text{Ag}^+)_{\text{AgCl}} = n(\text{Ag})_{\text{исх}} - n(\text{Ag}^+)_{\text{комплекс}} - n(\text{Ag}^+)_{\text{свободный}} = 1 \cdot 10^{-3} - 2,00 \cdot 10^{-4} = 8,00 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$

Тогда масса осадка AgCl:

$m(\text{AgCl}) = 8,00 \cdot 10^{-4} \cdot 143,32 = 114,66 \text{ мг (9 баллов)}$

Задача 11-4 (20 баллов)

1.

n	целые числа от 0 до ∞
l	от 0 до $n-1$
m_l	от -1 до +1 с шагом 1
m_s	+1/2, -1/2

(1 балл)

2. Главное квантовое число n характеризует энергию орбитали и определяет размер орбитали в целом. Орбитальное квантовое число l определяет форму орбитали (0.5 балла)

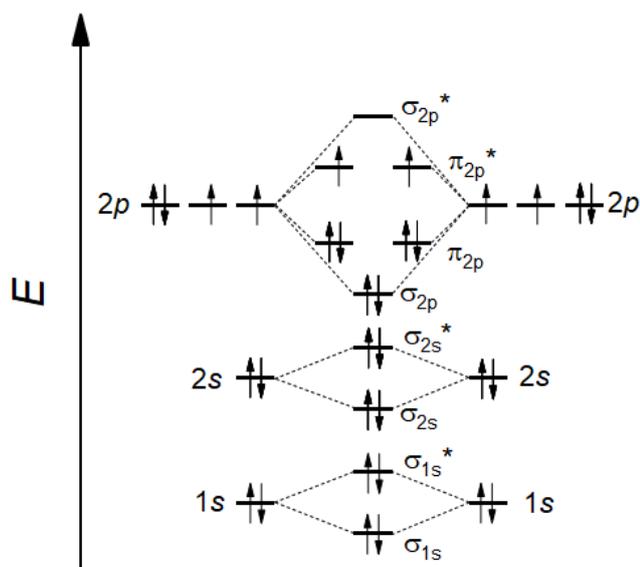
3. ж) $2l + 1$ (0.5 балла)

4.

	1s	2s	2p		
	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
↑	$n = 1;$ $l = 0;$ $m_l = 0;$ $m_s = +1/2$	$n = 2;$ $l = 0;$ $m_l = 0;$ $m_s = +1/2$	$n = 2;$ $l = 1;$ $m_l = +1;$ $m_s = +1/2$	$n = 2;$ $l = 1;$ $m_l = 0;$ $m_s = +1/2$	$n = 2;$ $l = 1;$ $m_l = -1;$ $m_s = +1/2$
↓	$n = 1;$ $l = 0;$ $m_l = 0;$ $m_s = -1/2$	$n = 2;$ $l = 0;$ $m_l = 0;$ $m_s = -1/2$	$n = 1;$ $l = 0;$ $m_l = 0;$ $m_s = -1/2$	—	—

(2 балла)

5. Электрон может перейти на n_p орбиталь с $m_l = +1$ или на любую n_f орбиталь с $m_l = 3, 2, 1$ (1 балл)
 6. 1.52 нм (1 балл)
 7. Увеличится в 15.3 раза (1 балл).
 8. В: $^2P_{1/2}$; С: 3P_0 ; N: $^4S_{3/2}$; O: 3P_2 ; Cl: $^2P_{3/2}$ (5 баллов)
 9. Запрещены б, г, е (1 балл)
 10.



(1 балл)

11. : \ddot{O} = \ddot{O} : Неспаренных нет. На диаграмме МО есть. Кислород парамагнитный, поэтому МО точнее. (2 балла)

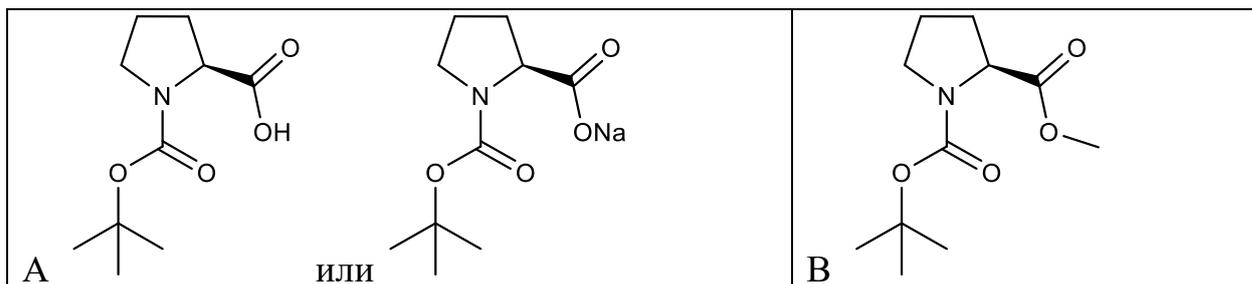
12. $\sigma_{2p} - g$; $\pi_{2p} - u$; $\pi_{2p}^* - g$; $\sigma_{2p}^* - u$; $\sigma_{1s} - g$; $\sigma_{1s}^* - u$; $\sigma_{2s} - g$; $\sigma_{2s}^* - u$ (1 балл)

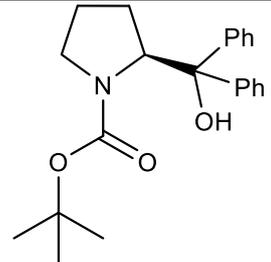
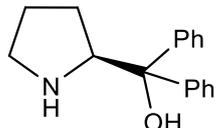
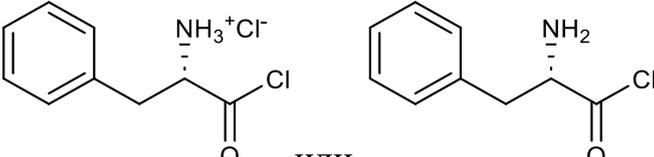
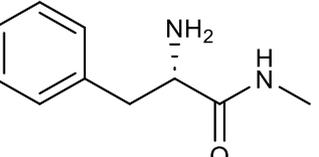
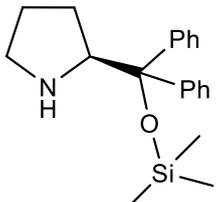
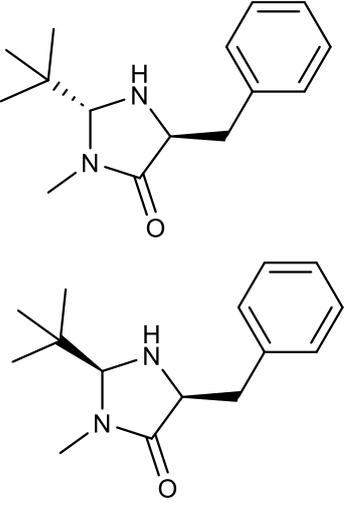
13. $^3\Sigma_g$ (2 балла)

14. Запрещены б, в, д, е (1 балл)

Задача 11-5 (20 баллов)

1. (10 баллов)

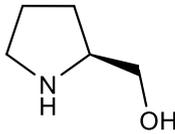
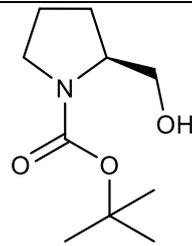
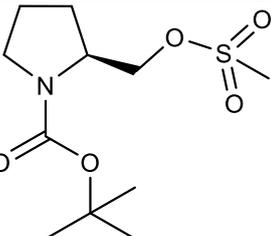
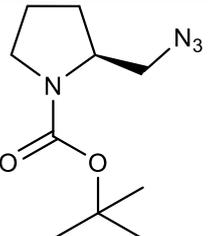


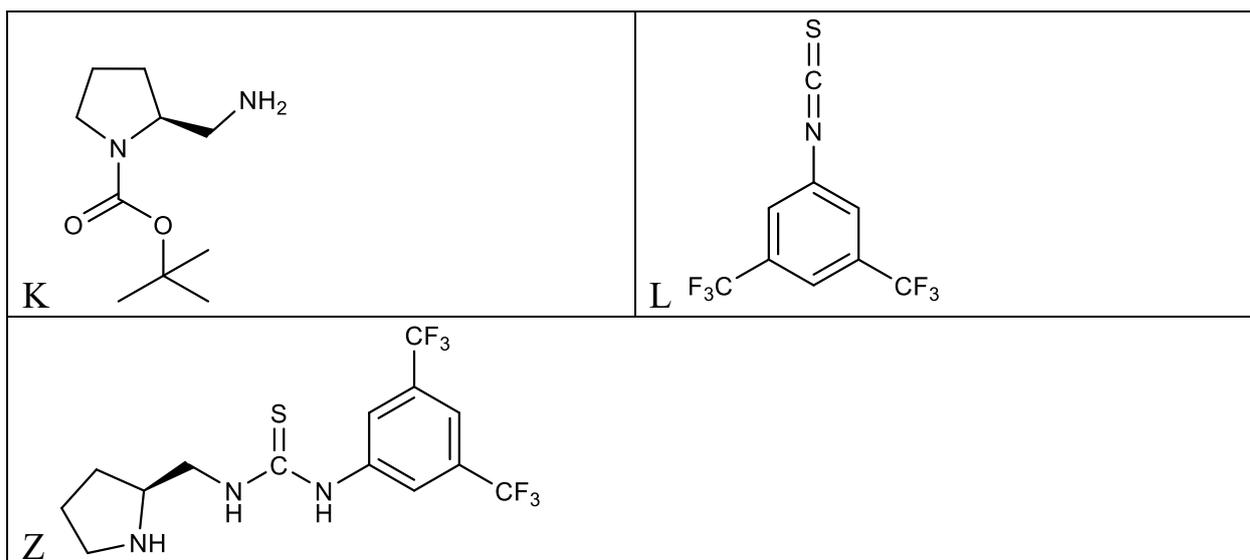
<p>C</p> 	<p>D</p> 
<p>E</p>  <p>или</p>	<p>F</p> 
<p>X</p> 	<p>Y</p>  <p>Засчитывается любой из диастереомеров</p>

2. з) (1 балл)

3. б) (1 балл)

4. (7 баллов)

<p>G</p> 	<p>H</p> 
<p>I</p> 	<p>J</p> 



5. г) (1 балл)

Задача 11-6 (20 баллов)

1. 92.2% (2 балла)

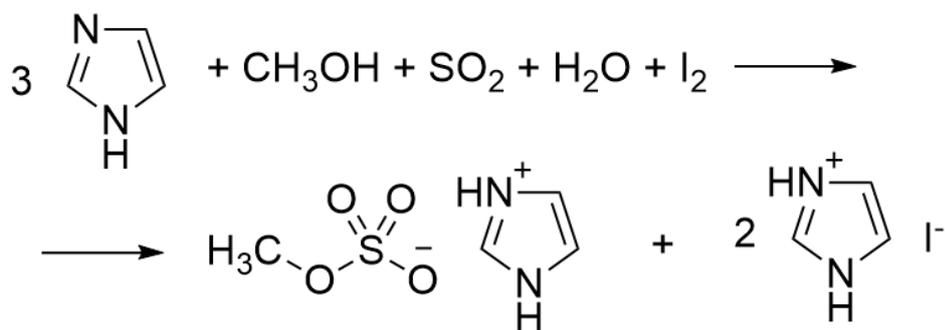
2. $2\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_2$ или $3\text{I}^- - 2\text{e}^- = \text{I}_3^-$ (1 балл)

3. $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ или $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (1 балл)

4. 24.0 Кл (либо 8.00 Кл) (2 балла)

5. Присутствие воды в лекарственном препарате снижает срок его хранения из-за химических и физических процессов, которые могут произойти между действующим веществом и наполнителями, и водой (1 балл).

6.



(2 балла)

7. Выражение для константы скорости:

$$k_{\text{эфф.}} = \frac{k_{\text{I}_2} + k_{\text{I}_3^-} K [\text{I}^-]}{(1 + K [\text{I}^-])}$$

$$k_{\text{эфф.}}([\text{I}^-] = 0.1 \text{ M}) = 4498$$

$$k_{\text{эфф.}}([\text{I}^-] = 1.0 \text{ M}) = 900$$

При более высокой концентрации иодид-ионов эффективная константа скорости снижается, т.к. происходит смещение равновесия в сторону формы, которая реагирует медленнее (I_3^-) (2 балла).

8. Кулонометрический метод позволяет определить более низкое содержание воды, т.к. волюмометрический метод ограничен количеством йода, содержащимся в объеме капли титранта (1 балл)

9. д) (1 балл).

10. Основное предназначение мембраны – это предотвращение диффузии молекулярного йода к катоду, на котором он может восстановиться, что приведет к завышенной оценке содержания воды. Кроме того, на катоде может восстанавливаться спирт и образующийся атомарный водород может восстанавливать анализируемое вещество. Это приведет к дополнительной генерации воды, что опять же зависит показания. (1 балл)

11. $w_1 = 0.00116\%$, $w_2 = 0.00245\%$; $w_3 = 0.00784\%$ (2 балла)

12.

$$E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2}$$

$$E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}$$

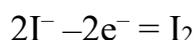
(1 балл)

13. 0.925 (2 балла)

14. Согласно предложенной схеме, две платиновые проволоки, из которых состоит двойной платиновый электрод – это катод и анод, на которых должны протекать одинаковые реакции в разных направлениях. На катоде должна протекать реакция восстановления йода:



а на аноде реакция окисления иодид-ионов:



В электрохимии все реакции протекают на границе раздела фаз электрод-раствор, поэтому состав приэлектродного пространства не всегда равен составу раствора. В начале титрования в системе нет свободного йода вблизи

поверхности катода и в объеме электролита (т.к. он весь расходуется на связывание воды). Йод образуется только на аноде. Поэтому свободно может протекать только реакция на аноде. Однако электрический ток в системе проходит, т.к. он подаётся извне. Для протекания реакции на катоде, йод, образовавшийся на аноде, должен продиффундировать расстояние в 5 мм. Для того, чтобы выйти на такой режим диффузии между электродами для поддержания тока должно установиться высокое значение разности потенциалов.

Однако, как только между в системе образуется избыточный йод, изменяется состав электролита и потенциал каждого электрода получает возможность принять равновесное для данных условий значение, согласно уравнению Нернста:

$$E_{I_2/I^-} = E_{I_2/I^-}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

Поскольку теперь это будут два одинаковых электрода в одинаковом растворе, то и разность потенциалов между ними будет стремиться к нулю (1 балл).